

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. Januar 2003 (09.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/002579 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07F 9/28**

Duisburg (DE). **SARTORI, Peter** [DE/DE]; Zur Ludwigshöhe 28, 86919 Utting (DE). **WILLNER, Helge** [DE/DE]; Föhrenkamp 3, 45481 Mülheim/Ruhr (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06360

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Juni 2002 (11.06.2002)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 30 940.6 27. Juni 2001 (27.06.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **IGNATYEV, Nikolai** [UA/DE]; Prinzenstr. 104, 47058 Duisburg (DE). **SCHMIDT, Michael** [DE/DE]; Weinbergstrasse 41, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE). **KÜHNER, Andreas** [DE/DE]; Barkhausstrasse 22, 64289 Darmstadt (DE). **HILARIUS, Volker** [DE/DE]; Raibacher Tal 25, 64823 Gross-Umstadt (DE). **HEIDER, Udo** [DE/DE]; Lagerstrasse 37a, 64560 Riedstadt-Crumstadt (DE). **KUCHERYNA, Andriy** [UA/DE]; Wörthstrasse 6, 47053

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL STRONG ACIDS, PRODUCTION METHOD AND USES THEREOF

(54) Bezeichnung: NEUE STARKE SÄUREN, DEREN HERSTELLUNGSVERFAHREN UND DEREN VERWENDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to acids of general formula [I], $[R_yPF_6]^- H^+$ [I], wherein $y = 1, 2$ or 3 and wherein ligands R can be equal or different and R represents a perfluorinated C_{1-8} -alkyl or aryl group or a partially fluorinated C_{1-8} -alkyl or aryl group in which F or H can be partially substituted by chlorine. The invention also relates to a method for the production of the inventive acids, salts from a cation and the anion of the inventive acids, in addition to a method for the production of said salts. The invention further relates to the use of the inventive acids and salts.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Säuren der allgemeinen Formel [I], $[R_yPF_6]^- H^+$ [I] wobei $y = 1, 2$ oder 3 ist, und worin die Liganden R gleich oder verschieden sein können und R für eine perfluorierte C_{1-8} -Alkyl-oder Aryl-Gruppe oder R für eine teilfluorierte C_{1-8} Alkyl-oder Aryl-Gruppe steht, in dem F oder H durch Chlor teilweise substituiert sein kann. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Säuren, Salze aus einem Kation und dem Anion der erfindungsgemässen Säure sowie Verfahren zur Herstellung der Salze. Des weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemässen Säuren und Salze.

WO 03/002579 A1

Neue starke Säuren, deren Herstellungsverfahren und deren Verwendungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Säuren der allgemeinen Formel [I],



wobei

y = 1, 2 oder 3 ist,

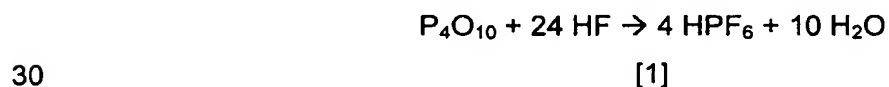
10

und worin

die Liganden R gleich oder verschieden sein können und
R für eine perfluorierte C₁₋₈-Alkyl- oder Aryl-Gruppe oder R für eine
15 teilfluorierte C₁₋₈-Alkyl- oder Aryl-Gruppe steht, in dem F oder H durch Chlor
teilweise substituiert sein kann.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung der
erfindungsgemäßen Säuren, Salze aus einem Kation und dem Anion einer der
20 erfindungsgemäßen Säuren sowie Verfahren zur Herstellung der Salze.
Des weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Säuren
und Metallsalze.

Hexafluorophosphorsäure, HPF₆, findet Verwendung als Katalysator in der
25 organischen Chemie oder als Ausgangsverbindung zur Herstellung verschiedener
Salze. Industriell wird Hexafluorophosphorsäure durch die Reaktion [1] von
Phosphorpentaoxid und wasserfreier Fluorwasserstoffsäure gewonnen.

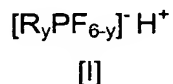


Nachteilig an diesem Verfahren ist die Toxizität und die Gefahr, die mit dem Umgang
der Ausgangsverbindung Fluorwasserstoff einhergehen, sowie die stark exotherme
Wärmeentwicklung der Reaktion.

Hexafluorophosphorsäure wird als 65 Gew.-%ige wässrige Lösung käuflich angeboten. In höherer Konzentration ist die Lösung nicht stabil. Reine Hexafluorophosphorsäure kann in flüssigem Schwefeldioxid hergestellt werden, ist jedoch bei Raumtemperatur nicht stabil (D.E.C. Colbridge, Phosphorus. An Outline of chemistry, Biochemistry and Technology (Second Edition) Elsevier Scientific Publishing Comp. Amsterdam-Oxford-New York, 1980). Die mangelnde Stabilität hochkonzentrierter Hexafluorophosphorsäurelösungen schränkt die Anwendungsmöglichkeiten dieser Säure als Katalysator ein. Zudem reduziert die Koordination des Protons mit dem Phosphorhexafluoridanion die Protonenaktivität dieser Säure.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Fluorophosphorsäureverbindungen zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Säure der allgemeinen Formel [I],



wobei

$$y = 1, 2 \text{ oder } 3,$$

und worin

die Liganden R gleich oder verschieden sein können und R für eine perfluorierte C₁₋₈-Alkyl- oder Aryl-Gruppe oder R für eine teilfluorierte C₁₋₈-Alkyl- oder Aryl-Gruppe steht, in dem F oder H durch Chlor teilweise substituiert sein kann.

Die perfluorierten wie auch die teilfluorierten Alkyl- oder Arylgruppen R können als Ketten- oder Ringstrukturen vorliegen.

Bevorzugt sind Säuren, bei denen mindestens eine Gruppe R für eine perfluorierte *n*-, *iso*- oder *tert*.-Butyl- oder einen Pentafluorphenylgruppe und besonders bevorzugt für eine Pentafluorethylgruppe steht.

- 5 Weiterhin bevorzugt sind Säuren, bei denen $y = 2$ oder 3 ist. Besonders bevorzugt sind Säuren, bei denen $y = 3$ ist.

Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Säuren

- 10 Trifluortris(pentafluorethyl)phosphorsäure, Trifluortris(nonafluor-*n*-butyl)-phosphorsäure, Trifluortris(heptafluor-*n*-propyl)phosphorsäure, Tetrafluorbis(nonafluor-*n*-butyl)phosphorsäure, Pentafluor(nonafluor-*n*-butyl)-phosphorsäure, Tetrafluorbis(heptafluor-*i*-propyl)phosphorsäure.

- 15 Zur Nomenklatur der fluorierten Phosphorsäuren wird auf die IUPAC-Nomenklatur verwiesen (A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds. Recommendations, by R. Panico, W.H. Powell and Jean-Claude Richer, Blackwell Science, 1993).

- 20 Die erfindungsgemäßen Säuren haben gegenüber den bisher bekannten Fluorophosphorsäuren den Vorteil, das sie leicht herzustellen sind, eine hohe Protonenaktivität aufweisen und in hochkonzentrierter Lösung bei Raumtemperatur stabil sind.

- 25 Ferner betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Säuren, bei denen ein Perfluoralkylphosphoran in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels und/oder Protonenakzeptors mit Fluorwasserstoff umgesetzt wird.

- 30 Die Herstellung von Perfluoralkylphosphoranen als Ausgangsverbindungen für das erfindungsgemäße Verfahren ist dem Fachmann aus dem Stand der Technik geläufig, beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 19 846 636 A1, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt.

Als geeignete Lösungsmittel und/oder Protonenakzeptoren für die erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise Verbindungen mit ein, zwei oder mehreren der folgenden Atome eingesetzt: O, N, S, P, Se, Te, As.

- 5 Bevorzugt werden Wasser, Alkohole, Ether, Sulfide, Amine, Phosphine, Carbonsäuren, Ester, Glykole, Polyglykole, Polyamine, Polysulfide oder Mischungen von mindestens zwei dieser Lösungsmittel und/oder Protonenakzeptoren eingesetzt.

- 10 Besonders bevorzugte Lösungsmittel und/oder Protonenakzeptoren sind Wasser, Methanol, Ethanol, Essigsäure, Dimethylether, Diethylether, Dimethylcarbonat, Dimethylsulfid, Dimethylformamid, Triethylamin oder Triphenylphosphin oder Mischungen von mindestens 2 dieser Verbindungen.

- 15 Die Konzentration an Fluorwasserstoff in dem geeigneten Lösungsmittel beträgt vorzugsweise mehr als 0,1 Gew.-% HF, besonders bevorzugt mehr als 5 Gew.-% HF und ganz besonders bevorzugt mehr als 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt mehr als 20 Gew.-% aber weniger als 100 Gew.-% HF.

- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform findet die Umsetzung des Perfluoralkylphosphorans in den erfindungsgemäßen Verfahren bei einer Temperatur von -50 bis +100 °C, vorzugsweise bei einer Temperatur von -35 bis +50 °C, besonders bevorzugt bei 0 bis 25 °C statt.

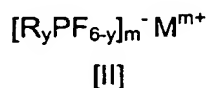
- 25 Mit den erfindungsgemäßen Verfahren sind Säuren gemäß der allgemeinen Formel [I] in hohen Ausbeuten leicht zugänglich.

- 30 Die vorliegende Erfindung betrifft auch Lösungen der erfindungsgemäßen Säuren, die eine Konzentration von mehr als 2 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 70 Gew.-%, am meisten bevorzugt mehr als 80 Gew.-% der Säure in einem geeigneten Lösungsmittel aufweisen.

Mit den erfindungsgemäßen Lösungen, insbesondere in den hohen Konzentrationsbereichen sind Protonenaktivitäten möglich, die mit Lösungen anderer Fluorphosphorsäuren nur schwer zugänglich sind. Dies ist insbesondere bei der

Verwendung der erfindungsgemäßen Säuren in hochkonzentrierter Form, z.B. als Katalysator in einem Reaktionsgemisch, von Vorteil. Eine hochkonzentrierte Lösung vermeidet auch die unerwünschte Verdünnung von Reaktionsgemischen.

- 5 Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung Salze der allgemeinen Formel [II]



10

wobei

M^{m+} ein ein-, zwei- oder dreiwertiges Kation ist,

$m = 1, 2$ oder 3

und $y = 1, 2$ oder 3 ist

- 15 und worin

die Liganden R gleich oder verschieden sein können und

R für eine perfluorierte C_{1-8} -Alkyl- oder Aryl-Gruppe oder R für eine

teilfluorierte C_{1-8} -Alkyl- oder Aryl-Gruppe steht, in dem F oder H durch Chlor teilweise substituiert sein kann.

20

Bei dem Kation M^{m+} kann es sich um ein Metallkation oder um ein organisches Kation handeln.

Geeignete organische Kationen sind dem Fachmann bekannt und sind

- 25 beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 10109032.3 auf den Seiten 4 bis 6 beschrieben. Diese Literatur wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt somit als Teil der Offenbarung.

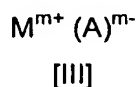
Vorzugsweise enthalten die Salze der allgemeinen Formel [II] ein Li-, Zn-, Mg-, Cu-,

- 30 Ag-, Ammonium-, Phosphonium-, Oxonium-, Sulphonium-, Arsonium-, Tropilium-, ein Nitryl-Kation, Nitrosyl-Kation oder ein Tris(dialkylammino)-carbonium-Kation.

Vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Salzen ist ihre gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden diese Salze durch ein Verfahren hergestellt, bei dem eine erfindungsgemäße Säure in einem geeigneten Lösungsmittel mit einem Salz gemäß der allgemeinen Formel [III]

5



wobei

10

M^{m+} ein ein-, zwei- oder dreiwertiges Kation ist,
A für ein basisches oder neutrales Anion oder ein Gemisch basischer Anionen oder für ein Gemisch mindestens eines basischen und mindestens eines neutralen Anions steht,
und $m = 1, 2$ oder 3 ist,

15

oder mit Metallen, Metallhydriden, Metalloxiden oder Metallhydroxiden

umgesetzt wird.

20

Vorzugsweise werden in dem Verfahren Salze gemäß der Formel [III] eingesetzt, die mindestens ein Carbonat-, ein Chlorid-, ein Fluorid-, ein Formiat-, ein Acetat- oder ein Trifluoracetatanion enthalten.

25 Vorzugsweise werden in dem Verfahren Anionen eingesetzt, die leicht flüchtige Säuren wie beispielsweise Salzsäure, Ameisensäure oder Essigsäure bilden.

Vorzugsweise werden in dem Verfahren als Metalle Li, Na, K, Rb, Mg, Cs, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Yb, La, Al, In, Cd und/oder Zn, als Oxide Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , CaO ,
30 SrO , BaO , Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , La_2O_3 , Al_2O_3 , CdO , ZnO , CuO , FeO und/oder Fe_2O_3 ,
als Hydroxide $LiOH$, $NaOH$, KOH , $RbOH$, $CsOH$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$,
 $Ba(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Sc(OH)_3$, $Al(OH)_3$ und/oder $Cu(OH)_2$ und als Hydride
 LiH , NaH , CaH_2 , YH_3 und/oder AlH_3 eingesetzt.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Salze ist einfach zu handhaben und bietet hohe Ausbeuten.

5 Zudem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines der erfindungsgemäßen Salzes als Katalysator, als Phasentransferkatalysator, als Lösungsmittel, insbesondere als „ionic liquid“ (ionische Flüssigkeit), oder als Leitsalz in den Elektrolyten verschiedener elektrochemischer Vorrichtungen.

10 Unter einer „ionic liquid“ (ionische Flüssigkeit) versteht der Fachmann organische Verbindungen mit ionischer Struktur und niedrigem Schmelzpunkt, beispielsweise N,N-dialkyl-imidazolium-Salze [C.E. Song, E.J. Roh, Chem. Comm. (Camebridge) 2000, 10, S. 837-838; J. Howarth, Tetrahedron Lett. 41 (2000) 34, S. 6627-6629; C.E. Song, C.E. Oh, E.J. Roh, D.J. Choo, Chem. Comm. (Camebridge) 2000, 18, S. 1743-1744).

15

Auch betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer erfindungsgemäßen Säure als Katalysator bei der Herstellung organischer Verbindungen.

20 Die erfindungsgemäßen Säuren eignen sich besonders gut als Ersatz für die Säuren HPF_6 und/oder HBF_4 bei chemischen Umsetzungen.

Die erfindungsgemäßen Säuren und/oder Salze finden vorzugsweise in einem der folgenden Verfahren Anwendung:

25 Verfahren zur

- Herstellung von photosensitiven Polymeren [CA (Chemical Abstracts) 110: 15956e],
- Herstellung von Dihydroxydiarylverbindungen [CA 110: 94679t],
- 30 - Oberflächenbehandlung von Metallen [CA 110: 139975e],
- Herstellung elektrisch leitender Anilinpolymere [CA 110: 155067r],
- Herstellung von Carbonsäuren und Carbonsäureestern [CA 110: 233613g]
- Herstellung hochmolekularer Diazoniumverbindungen [CA 110: 87472n],
- Herstellung von Epoxidharzen [CA 111: 135490r],

- Herstellung von elektrisch leitenden Materialien aus aminartigen Verbindungen [CA 112: 46758n],
- Herstellung von Octadienolen [CA 112: 98016p],
- Carboaminierung oder Carboamidierung von Olefinen [CA 112: 161007d],
- 5 - Isomerisierung von Butenen [CA 112: 157653u],
- Herstellung von elektrisch leitenden Polyalkoxythiophenen [CA 115: 50551u],
- Entschwefelung von Öl und Abwässern [CA 116: 261878q],
- Herstellung Triglycidyltrimethylol-alkan-basierender Zusammensetzungen [CA 117: 92344a],
- 10 - Herstellung von Polymeren aus Styrol und Kohlenmonoxid [CA 117: 172290v],
- Herstellung von organischen Salzen als Informationsspeicher [CA 117: 17381g],
- Herstellung von Informationsträgern mit guter Lichtresistenz [CA 115: 267063w],
- Herstellung von Siliziumträgermaterialien für Katalysatoren [CA 117: 74989k]
- Polymerisation von Pyrrolderivaten [CA 117: 70577b],
- 15 - Copolymerisierung von Kohlenmonoxid und einer olefinisch ungesättigten Verbindung [CA 118: 7520h],
- Herstellung elektrisch leitender Polymere [CA 118: 137707k],
- Herstellung von magnetischen Kontrastmitteln [CA 118: 299355x],
- Herstellung von Polymerüberzügen [CA 119: 54608y],
- 20 - Entfernung von Oxidschichten auf Edelstahl [CA 119: 77272y],
- Synthese von Methyl-t-butylether [CA 119: 202992m],
- Herstellung zyklischer 5-7 kohlenstoffhaltiger Sulfoniumsalze [CA 119: 249826a],
- Herstellung von Cyclosiloxanen [120: 108008u],
- Raffinierung schwerer Öle und Bitumen [CA 120: 195633k],
- 25 - Behandlung von Aluminiumverbindungen [CA 120: 283104u],
- Herstellung quaternärer Pyridinium- oder Aniliniumsalze [CA 121: 9165g],
- Copolymerisation von Olefinen und Kohlenmonoxid [CA 121: 10209f],
- Herstellung aromatischer hydroxyliischer Verbindungen [CA 121: 133684q],
- Herstellung von Essigesterderivaten [CA 121: 157308w],
- 30 - Herstellung von Harz aus Dialkenylbenzol und Polyarylaminen [CA 122: 70050c],
- Herstellung von substituierten Pyrrolo-pyrimidin-4-onen [CA 122: 314562q],
- Rückgewinnung von Petroleum [CA 122: 295102w],
- Verwendung als nichtwässriger Batterieelektrolyte [CA 122: 118595j],
- Herstellung stabiler Methylkationen [CA 124: 288639q],

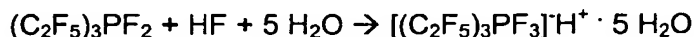
- Herstellung zyklischer Sulfoniumsalze [CA 125: 114470h],
- Herstellung optischer Speichermaterialien [CA 125: 127895a],
- Herstellung konjugierter Fluorpyridiniumsalze [CA 125: 119500c],
- Herstellung von Iridiumdiphosphinkomplexen [CA 126: 226760e],
- 5 - asymmetrischen Hydrogenierung von Iminen [CA 126: 225097g],
- Hydroformylierung ungesättigter Verbindungen [CA 126: 225032g],
- Polymersynthese [CA 126: 104554v],
- Herstellung von Polymeren aus Polycycloolefinen mit Silylgruppen [CA 127: 110414m],
- 10 - Herstellung von Rutheniumkatalysatoren [CA 127: 83071p],
- Herstellung von Ibuprofen [CA 127: 318741y],
- Herstellung von Cyclohexadienylverbindungen [CA 126: 212225x],
- Olefincopolymerisation [CA 126: 199931c],
- Herstellung anorganischer Methylimidazoliumsalze [CA 128: 167423p],
- 15 - Herstellung von SiCO- und SiC-Keramikfasern [CA 128: 234151p],
- Herstellung von Thermoprintmaterialien [CA 128: 210892e],
- Herstellung von Polymeren [CA 129: 317091r],
- Herstellung von Aziridin-polyetherverbindungen [CA 131: 35901v],
- Herstellung von Dicarbonsäurediestern [CA 131: 199417t],
- 20 - Hydroxylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe [CA 129: 218223d],
- Herstellung von Carbonsäuren und Carbonsäureestern [CA 129: 216347y],
- Vorbehandlung lithographischer Druckplatten [CA 129: 195815g],

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert. Diese Beispiele
25 dienen lediglich der Erläuterung der Erfindung und schränken den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht ein.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise
Trifluortris(perfluoralkyl)phosphorsäuren durch Umsetzung von
30 Difluortris(perfluoralkyl)phosphoranen mit Fluorwasserstoff in geeigneten
Lösungsmitteln in nahezu quantitativer Ausbeute hergestellt werden.
Überraschenderweise wird diese Ausbeute fast nicht durch Hydrolyse beeinträchtigt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann beispielsweise eine hochkonzentrierte wässrige Lösung aus Trifluortris(pentafluorethyl) phosphorsäure innerhalb weniger Minuten durch Umsetzung von Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran mit 18,3 Gew.-% wässriger HF hergestellt werden. Die Reaktion verläuft gemäß der

5 Reaktionsgleichung [2]:



[2]

10

Die resultierende Lösung weist eine Konzentration von 83,2 Gew.-% auf und ist über mehrere Wochen bei Raumtemperatur stabil.

Auch Säurekonzentrationen von weniger als 83,2 Gew.-% können so hergestellt werden, beispielsweise durch Verdünnung mit einem geeigneten Lösungsmittel oder
15 durch die Umsetzung eines Phosphorans mit stärker verdünnter Fluorwasserstoff-Lösung.

Die Umsetzung von Phosphoranen mit verdünnteren wässrigen Fluorwasserstoff-Lösungen, beispielsweise 2 Gew.-%, nehmen jedoch mehr Zeit in Anspruch. Bei
20 stärker verdünnten wässrigen Fluorwasserstofflösungen entsteht zuerst ein Addukt aus Wasser und Phosphoran, das dann langsam in das stabilere Produkt umgesetzt wird.

Die Umsetzungsgeschwindigkeit des Addukts in das Produkt ist temperaturabhängig.
25 Bei Raumtemperatur dauert die Umsetzung gemäß Reaktion [2] in 2 Gew.-%iger Fluorwasserstoff-Lösung 2 Tage. Bei -21°C und unter gleichen Konzentrationsverhältnissen werden innerhalb von sechs Tagen nur 30% des Addukts in Trifluortris(pentafluorethyl)-phosphorsäure umgesetzt.

Bei der Umsetzung des Phosphorans im Eisbad gemäß der Reaktionsgleichung [2]
30 mit einer 4,3 Gew.-%igen wässrigen Fluorwasserstofflösung wird innerhalb von 2-3 Minuten eine Mischung von Phosphoran-Wasser-Addukt und Trifluortris(pentafluorethyl)phosphorsäure im Verhältnis 1:2 gebildet.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder Überdruck, gegebenenfalls auch unter Schutzgasatmosphäre, erfolgen.

Trifluortris(pentafluorethyl)phosphorsäure kann in zwei unterschiedlichen Konformationen vorliegen, der meridionalen oder der facialen Konformation. Beide Strukturen existieren im Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht ist abhängig von der Temperatur und der Fluorwasserstoffkonzentration in Wasser bei der Umsetzung der Edukte. Zuerst wird die meridionale Struktur ausgebildet, die dann ein Gleichgewicht mit der facialen Struktur erreicht.

Der Fachmann versteht, dass bei den erfindungsgemäßen starken Säuren das Proton als Komplex mit dem jeweiligen Lösungsmittel vorliegt. Bei der Formulierung der Formeln in den Beispielen wurde der Komplex aus Proton und Lösungsmittel daher nicht ausformuliert.

Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen sowie der korrespondierenden Anmeldung DE 101 30 940.6, eingereicht am 27.06.2001, sind durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

Alle NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Spektrometer WP 80 SY gemessen (^1H : 80 MHz, ^{19}F : 75,47 MHz).

Beispiele

Beispiel 1

- 5 Zu 3,14 g einer 40 Gew.-%igen wässrigen Flußsäure (62,8 mmol HF) wurden in einem FEP (Fluorethylenpolymer)-Gefäß 3,74 g Wasser hinzugefügt (insgesamt 312,1 mmol Wasser). Nach dem Runterkühlen dieser Mischung in einem Eisbad wurden unter Rühren mit einem Magnetrührer innerhalb von 2 Minuten 26,55 g (62,3 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran hinzugefügt. Innerhalb von 3 Minuten
10 war die Gesamtmenge Phosphoran gelöst und es wurde eine farblose klare Lösung von wässriger Säure $[(C_2F_5)_3PF_3]^- H^+$ gebildet. Es wurden 33,4 g einer 83,2 Gew.-%igen Trifluorotris(pentafluorethyl)phosphorsäure-Lösung in nahezu quantitativer Ausbeute hergestellt.

Die Verbindung entspricht der Formel: $[(C_2F_5)_3PF_3]^- H^+ \cdot 5H_2O$.

- 15 Die Lösung wurde durch ^{19}F NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden unter Verwendung einer FEP-Röhre mit einem Aceton- D_6 Film als externer „lock“ und CCl_3F als externe Referenz gemessen.

- ^{19}F NMR, δ , ppm: -44.03 dm (PF); -80,61 m (CF_3); -82.47 m ($2CF_3$); -88,99 dm (PF_2);
20 -115.36 dm ($3CF_2$); $J^1_{P,F}=889$ Hz; $J^1_{P,F}=907$ Hz; $J^2_{P,F}=92$ Hz.

- Diese Signale gehören zur meridionalen Struktur der Säure $[(C_2F_5)_3PF_3]^- H^+ \cdot 5H_2O$. Innerhalb von 2 Tagen bildete sich ein neues Doublet im ^{19}F NMR-Spektrum bei -67,41 ppm; $J^1_{P,F}=786$ Hz (PF_3 -Gruppe) aus, welches der facialen Struktur der
25 Säure $[(C_2F_5)_3PF_3]^- H^+ \cdot 5H_2O$ zuzuordnen ist. Keine weiteren Änderungen wurden während der Lagerung bei Raumtemperatur innerhalb der nächsten 3 Wochen festgestellt. Die 83,2 Gew.-%ige Säure erreichte bei Raumtemperatur eine Gleichgewichtsmischung von etwa 90% der meridionalen und 10% der facialen Konformation der Säure.

30

Beispiel 2

Zu 1,88 g einer 40 Gew.-%igen wässrigen Flußsäure-Lösung (37,6 mmol HF) wurden in einem FEP-Gefäß 2,24 g Wasser (insgesamt 186,8 mmol Wasser)

hinzugefügt. Unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer wurden 15,88 g (37,3 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran innerhalb von 3 Minuten zu der wässrigen HF-Lösung bei Raumtemperatur gegeben. Durch die exotherme Reaktion wurden Temperaturen bis zu 50 °C erreicht, während sich das Phosphoran löste. Es entstanden 20,0 g einer farblosen klaren Lösung aus $[(C_2F_5)_3PF_3]^- H^+$ in Wasser mit einer Konzentration von 83,2 Gew.% in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Lösung wurde durch ^{19}F NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden unter Verwendung einer FEP-Röhre mit einem Aceton- D_6 Film als externer „lock“ und CCl_3F als externe Referenz gemessen.

10

^{19}F NMR (meridionale Konformation), δ , ppm: -44,46 dm (PF); -81,05 m (CF_3); -82,85 m ($2CF_3$); -89,54 dm (PF_2); -115,74 dm ($3CF_2$); $J^1_{P,F} = 889$ Hz; $J^1_{P,F} = 905$ Hz; $J^2_{P,F} = 93$ Hz.

^{19}F NMR (faciale Konformation), δ , ppm: -67,82 dm (PF_3); $J^1_{P,F} = 784$ Hz. Andere Signale der facialen Konformation überlappten mit den Signalen der meridionalen Konformation.

Die Spektren zeigen, dass in diesem Fall beide Konformationen der Säure, sowohl die meridionale als auch die faciale Konformation zum Zeitpunkt der Herstellung der Lösung entstehen.

20

Beispiel 3

Zu 3,91 g einer 40 Gew.-%igen wässrigen Flußsäure-Lösung (78,2 mmol HF) wurden in einem FEP-Gefäß 10,57 g Wasser hinzugefügt (insgesamt 716,8 mmol Wasser). Nach dem Runterkühlen dieser Mischung in einem Eisbad wurden 33,34 g (78,2 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran unter Rühren mit einem Magnetrührer innerhalb von 3 Minuten hinzugefügt. Innerhalb dieser Zeit löste sich das gesamte Phosphoran und eine klare Lösung von $[(C_2F_5)_3PF_3]^- H^+$ entstand. Es wurden 47,8 g einer wässrigen Trifluorotris(pentafluorethyl)phosphorsäure (I) in einer Konzentration von 73,0 Gew.% in quantitativer Ausbeute erhalten.

30

^{19}F NMR (CCl_3F – externe Referenz): -44,45 dm (PF); -80,84 m (CF_3); -82,57 m (2CF_3); -89,13 dm (PF_2); -115,75 dm (3CF_2); $J^1_{\text{P,F}}=889$ Hz; $J^1_{\text{P,F}}=909$ Hz; $J^2_{\text{P,F}}=92$ Hz.

- 5 Die aufgeführten Signale gehören zur meridionalen Struktur der Säure $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^- \text{H}^+$ und zeigten innerhalb von 5 Tagen keine Änderungen im Spektrum auf. Somit zeigt die Säure $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^- \text{H}^+$ in der vorliegenden Konzentration bei Raumtemperatur vorzugsweise die meridionale Konformation auf.

10 Beispiel 4

Zu 1,51 g einer 40 Gew.-%igen wässrigen Flußsäure-Lösung (30,2 mmol HF) wurden in einem FEP-Gefäß 12,46 g Wasser (insgesamt 741,7 mmol Wasser) hinzugefügt. Nach dem Runterkühlen dieser Mischung in einem Eisbad wurden unter
15 Rühren mit einem Magnetrührer innerhalb von 3 Minuten 12,74 g (29,9 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran hinzugefügt. In diesem Zeitraum wurde das gesamte Phosphoran gelöst und es wurden 26,7 g einer farblosen, klaren Lösung der Säure in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

- 20 Das ^{19}F NMR-Spektrum zeigte die Gegenwart zweier Formen von hexakoordiniertem Phosphor. Die erste Form ist ein Komplex von Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran mit Wasser:

^{19}F NMR (CCl_3F – externe Referenz): -80,39 m (CF_3); -81,31m (2CF_3); -89,19 dm (PF_2); -113,78 dm (3CF_2); -164,59 s ($\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{HF}$) $J^1_{\text{P,F}}=846$ Hz ; $J^2_{\text{P,F}}=89$ Hz.
25

Die zweite Form ist die gewöhnliche meridionale Konformation von Trifluortris(pentafluorethyl)phosphorsäure $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^- \text{H}^+$.

- 30 ^{19}F NMR (CCl_3F – externe Referenz): -44,60 dm (PF); -80,81 m (CF_3); -82,49 m (2CF_3); -89,34 dm (PF_2); -115,96 dm (3CF_2); $J^1_{\text{P,F}}=889$ Hz ; $J^1_{\text{P,F}}=884$ Hz; $J^2_{\text{P,F}}=95$ Hz.

Innerhalb von 4 Tagen der Lagerung bei Raumtemperatur zeigte das ^{19}F NMR-Spektrum nur noch die Gegenwart der meridionalen Konformation der Trifluortris(pentafluorethyl)phosphorsäure $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^- \text{H}^+$ in Lösung auf.

5 Beispiel 5

Zu 1,47 g einer 40 Gew.-%igen wässrigen Flußsäure-Lösung (29,4 mmol HF) wurden in einem FEP-Gefäß 29,60 g Wasser (insgesamt 1691,6 mmol Wasser) hinzugefügt. Nach dem Runterkühlen dieser Mischung in einem Eisbad wurden unter

10 Rühren mit einem Magnetrührer innerhalb von drei Minuten 12,47 g (29,3 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran hinzugefügt. Innerhalb dieses Zeitraums wurde das gesamte Phosphoran gelöst und eine farblose, klare Lösung von 43,5 g hergestellt.

15 Das ^{19}F NMR-Spektrum zeigte, dass in diesem Fall hauptsächlich das wässrige Addukt direkt beim Hinzufügen des Phosphorans entsteht.

^{19}F NMR (CCl_3F – externe Referenz): -79,49 m (CF_3); -80,74 m (2 CF_3); -88,60 dm (PF_2); -113,35 dm (3CF_2); -162,54 s ($\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{HF}$) $J^1_{\text{P},\text{F}}=842$ Hz;

20 $-J^2_{\text{P},\text{F}}=89$ Hz.

Innerhalb von fünf Tagen bei Raumtemperatur konvertierte dieses Addukt vollständig in die Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphorsäure $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^- \text{H}^+$. Dieses wurde durch ^{19}F NMR-Spektroskopie bestätigt.

25

Beispiel 6

5,64 g (122,3 mmol) Dimethylether wurden mit einem Ethanolbad auf -35°C in einem FEP-Gefäß gekühlt. Nacheinander wurden zuerst 1,42 g (71,0 mmol)

30 Fluorwasserstoff (HF) langsam zur Reaktionsmischung hinzugegeben und anschließend innerhalb von fünf Minuten 30,25 g (71,0 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer. Nach Auflösen des Phosphorans und Erwärmen der

Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurden 37,3 g einer farblosen klaren Lösung gewonnen.

- 5 Diese Lösung wurde durch ^{19}F NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden unter Verwendung einer FEP-Röhre mit einem Acetonitril- D_3 Film als externer „lock“ und CCl_3F als interne Referenz gemessen.

- 10 Das ^{19}F NMR-Spektrum zeigte, dass in diesem Fall vorzugsweise die Säure $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^- \text{H}^+$ mit der meridionalen Struktur ausgebildet wird.

^{19}F NMR der meridionalen Konformation: -43,58 dm (PF); -80,19 m (CF_3); -81,90 m (2CF_3); -87,03 dm (PF_2); -115,51 dm (3CF_2); $J^1_{\text{P}, \text{F}}=888$ Hz; $J^1_{\text{P}, \text{F}}=894$ Hz; $J^2_{\text{P}, \text{F}}=94$ Hz.

- 15 Innerhalb von drei Tagen stieg die Konzentration der facialen Konformation der Säure $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^- \text{H}^+$ in der Mischung.

^{19}F NMR-Spektrum der facialen Konformation: -66,12 dm; $J^1_{\text{P}, \text{F}}=798$ Hz (PF_3 -Gruppe).

- 20 Andere Signale der facialen Konformation überlappten mit den Signalen der meridionalen Konformation.

Keine weiteren Änderungen der ^{19}F NMR-Spektren wurden innerhalb von fünf Wochen während der Lagerung bei Raumtemperatur beobachtet.

Beispiel 7

25

6,04 g (81,5 mmol) trockener Diethylether wurden in einem FEP-Gefäß durch ein Eisbad gekühlt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wurden zuerst 0,92 g (45,9 mmol) Fluorwasserstoff (HF) langsam zu dem Diethylether hinzugefügt und dann innerhalb von 5 Minuten 18,67 g (43,8 mmol) Difluortris(pentafluor-ethyl)phosphoran hinzugefügt. Nach dem Auflösen des Phosphorans innerhalb von ein bis zwei Minuten und Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur, entstanden 25,6 g einer farblosen klaren Lösung.

30

Diese Lösung wurde durch ^{19}F NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden unter Verwendung einer FEP-Röhre mit einem Acetonitril- D_3 Film als externer „lock“ und CCl_3F als interne Referenz gemessen.

Das ^{19}F NMR-Spektrum zeigte, dass die Säure $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^- \text{H}^+$ in zwei

5 Konformationen ausgebildet wird.

^{19}F NMR der meridionalen Konformation (ungefähr 85 mol%): -43,68 dm (PF); -80,00 m (CF_3); -81,71 m (2CF_3); -86,93 dm (PF_2); -115,31 dm (3CF_2); $J^1_{\text{P},\text{F}}=890$ Hz; $J^1_{\text{P},\text{F}}=897$ Hz; $J^2_{\text{P},\text{F}}=92$ Hz.

10

^{19}F NMR-Spektrum der facialen Form (ungefähr 15 mol%): -67,37 dm; $J^1_{\text{P},\text{F}}=793$ Hz (PF_3 -Gruppe). Andere Signale der facialen Konformation überlappten mit den Signalen der meridionalen Konformation.

15 Keine Änderungen im ^{19}F NMR-Spektrum wurden bei der Lagerung bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Monaten festgestellt.

Beispiel 8

20 3,33 g (103,9 mmol) Methanol wurden in einem FEP-Gefäß mit einem Eisbad gekühlt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wurden zuerst 0,91 g (45,5 mmol) Fluorwasserstoff (HF) langsam zu dem Methanol gegeben und innerhalb von fünf weiteren Minuten 18,05 g (42,4 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran zur Reaktionsmischung hinzugefügt. Nach dem Auflösen des Phosphorans und dem

25 Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurden 22,2 g einer farblosen klaren Lösung erhalten.

Diese Lösung wurde durch ^{19}F NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden unter Verwendung einer FEP-Röhre mit einem Acetonitril- D_3 Film als externer „lock“ und CCl_3F als interne Referenz gemessen.

30

Das ^{19}F NMR zeigt, dass in diesem Fall die Säure $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^- \text{H}^+$ in zwei Konformationen gebildet wird.

^{19}F NMR der meridionalen Konformation (ungefähr 85 mol%): -43,80 dm (PF); -80,50 m (CF_3); -81,93 m (2CF_3); -87,50 dm (PF_2); -114,93 dm (3CF_2); $J^1_{\text{P},\text{F}}=887$ Hz; $J^2_{\text{P},\text{F}}=95$ Hz.

- 5 ^{19}F NMR-Spektrum der facialen Konformation (ungefähr 15 mol%): -66,44 dm; $J^1_{\text{P},\text{F}}=780$ Hz. (PF_3 -Gruppe). Andere Signale der facialen Form überlappten mit den Signalen der meridionalen Form.

- Bei der Lagerung innerhalb eines Monats bei Raumtemperatur wurden keine
10 Änderungen im ^{19}F NMR-Spektrum festgestellt.

Beispiel 9

- 3,02 g (48,8 mmol) Dimethylsulfid (CH_3)₂S wurden in einem FEP-Gefäß durch ein
15 Eisbad gekühlt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wurden zuerst
0,98 g (49,0 mmol) Fluorwasserstoff (HF) und anschließend innerhalb von fünf
Minuten 20,88 g (49,0 mmol) Difluotris(pentafluorethyl)phosphoran zu dem
Dimethylsulfid hinzugefügt. Nach dem Hinzufügen der gesamten Phosphoranmenge
erhärtete die Reaktionsmischung vollständig. Nach zusätzlichem mechanischen
20 Rühren und Trocknen der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur im Argon
Schutzgasstrom wurden 23,9 g eines farblosen festen Materials gewonnen.

- 0,4 g dieses Materials wurden in Acetonitril- D_3 gelöst und diese Lösung durch ^{19}F
NMR-Spektroskopie untersucht. CCl_3F wurde als interne Referenz verwendet.
25

Das ^{19}F NMR-Spektrum zeigte, dass in diesem Fall die Säure $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^- \text{H}^+$ in der meridionalen Konformation gebildet wird.

- ^{19}F NMR: -43,54 dm (PF); -79,66 m (CF_3); -81,25 m (2CF_3); -86,83 dm (PF_2);
-115,28 dm (3CF_2); $J^1_{\text{P},\text{F}}=889$ Hz; $J^1_{\text{P},\text{F}}=906$ Hz; $J^2_{\text{P},\text{F}}=92$ Hz.
30

Beispiel 10

3,23 g (12,3 mmol) Triphenylphosphin (Ph_3P) wurden in einem Ethanol-Trockeneis-Bad in einem FEP-Gefäß auf -25°C gekühlt. Unter Rühren der Reaktionsmischung

mit einem Magnetrührer wurden zuerst 0,66 g (33,0 mmol) Fluorwasserstoff (HF) langsam zu dem Triphenylphosphin hinzugefügt und dann innerhalb weiterer fünf Minuten 5,25 g (12,3 mmol) Difluotris(pentafluorethyl)phosphoran hinzugefügt. Nach der Zugabe der gesamten Phosphoranmenge erhärtete die Reaktionsmischung
5 vollständig. Nach zusätzlichem mechanischen Vermischen und Trocknen der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur unter einem Argon-Schutzgasstrom wurden 8,8 g eines leicht gelben Feststoffs gewonnen.

0,4 g dieses Materials wurden in Acetonitril-D₃ gelöst und diese Lösung durch
10 ¹⁹F NMR-Spektroskopie untersucht. CCl₃F wurde als interne Referenz verwendet.

Das ¹⁹F NMR-Spektrum zeigte, dass in diesem Fall die Säure [(C₂F₅)₃PF₃]⁻ H⁺ als Komplexe mit Triphenylphosphin in der meridionalen Konformation entsteht.

15 ¹⁹F NMR: -43,65 dm (PF); -79,75 m (CF₃); -81,34 m (2CF₃); -86,99 dm (PF₂); -115,45 dm (3CF₂); J¹_{P,F}=889 Hz; J¹_{P,F}=906 Hz; J²_{P,F}=92 Hz.

Im ¹⁹F NMR-Spektrum ist ein kleines Signal von einem Rest HF sichtbar (-181,75 ppm).
20

¹H NMR: 7,8 m (Ph₃PH⁺)

Beispiel 11

25 1,71 g (23,4 mmol) Dimethylformamid, HC(O)N(CH₃)₂ wurde in einem FEP-Gefäß mit einem Ethanol-Trockeneis-Bad auf -25°C gekühlt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wurden zuerst 0,566 g (28,3 mmol) Fluorwasserstoff (HF) langsam zu dem Dimethylformamid gegeben und dann bei 0 °C innerhalb von fünf Minuten 9,92 g (23,3 mmol) Difluotris(pentafluorethyl)phosphoran hinzugefügt. Nach der Zugabe
30 der Gesamtmenge Phosphoran wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurden 12,2 g eines hochdichten, fast festen, weißen Materials hergestellt.

Kleine Mengen dieses Materials wurden in Dimethylformamid und in Acetonitril-D₃ gelöst und diese Lösungen durch ¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. CCl₃F und TMS wurden als interne Referenz verwendet.

- 5 Das ¹⁹F NMR-Spektrum zeigte, dass in diesem Fall die Säure [(C₂F₅)₃PF₃]⁻ H⁺ in der meridionalen Konformation ausgebildet wird.

¹⁹F-NMR (Lösungsmittel: Acetonitril-D₃): -43,64 dm (PF); -79,76 m (CF₃);
-81,35 m (2CF₃); -87,08 dm (PF₂); -115,35 dm (3CF₂); J¹_{P,F}=889 Hz; J¹_{P,F}=906 Hz;

- 10 J²_{P,F}=90 Hz.

Im ¹⁹F NMR-Spektrum wurde auch ein kleines Signal von restlichem Fluorwasserstoff festgestellt (-182,30 ppm).

¹H NMR (Lösungsmittel: Acetonitril-D₃): 3,12 s (CH₃); 3,27 s (CH₃); 8,19 s (CH);

- 15 10,97 s (H⁺).

¹⁹F NMR (Lösungsmittel: Dimethylformamid): -43,88 dm (PF); -79,76 m (CF₃);
-81,35 m (2CF₃); -87,08 dm (PF₂); -115,35 dm (3CF₂); J¹_{P,F}=889 Hz; J¹_{P,F}=906 Hz;
J²_{P,F}=90 Hz.

- 20 In dem ¹⁹F NMR-Spektrum wurde auch ein kleines Signal von einem Rest Fluorwasserstoff festgestellt (-182,30 ppm).

Beispiel 12

- 25 4,92 g (81,9 mmol) Essigsäure, CH₃COOH, wurde in einem FEP-Gefäß durch ein Eisbad gekühlt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wurden zuerst 0,424 g (21,2 mmol) Fluorwasserstoff (HF) langsam zu der Essigsäure hinzugefügt und dann innerhalb von fünf Minuten 8,83 g (20,7 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran hinzugefügt. Nach dem Lösen des Phosphorans und Erwärmen der
- 30 Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurden 14,17 g einer farblosen, klaren Lösung gewonnen.

Diese Lösung wurde durch ¹⁹F NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden unter Verwendung einer FEP-Röhre mit einem Aceton-D₆ Film als externer „lock“ und

CCl_3F als externe Referenz gemessen. In diesem Beispiel zeigt das ^{19}F NMR-Spektrum, dass sich die Säure $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^+ \text{H}^+$ vorzugsweise in der meridionalen Struktur ausbildet.

- 5 ^{19}F NMR der meridionalen Form: -44,65 dm (PF); -80,94 m (CF_3); -82,58 m (2CF_3); -88,59 dm (PF_2); -116,16 dm (3CF_2); $J^1_{\text{P},\text{F}}=890$ Hz; $J^2_{\text{P},\text{F}}=92$ Hz.

^1H NMR (Acetonitril- D_3 -Film): 2,43 s (CH_3); 12,43 s (H^+).

10 Beispiel 13

- 0,077 g einer 40 Gew.-%igen wässrigen Flußsäure-Lösung (1,54 mmol HF) wurden in einem FEP-Gefäß mit 0,124 g Wasser gemischt (insgesamt 9,44 mmol Wasser). Unter Rühren mit einem Magnetrührer wurde diese Mischung in einem Eisbad
- 15 gekühlt und 0,836 g (1,15 mmol) Difluortris(nonafluor-n-butyl)phosphoran innerhalb von zwei Minuten hinzugefügt. Innerhalb weiterer fünf Minuten war das gesamte Phosphoran gelöst und eine farblose, klare Lösung von $[(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{PF}_3]^+ \text{H}^+$ in Wasser entstanden. 1,037 g dieser Lösung von Trifluortris(nonafluor-n-butyl)phosphorsäure mit einer Konzentration von 83,6 Gew.-% in Wasser wurde in nahezu quantitativer
- 20 Ausbeute gewonnen.
- Die Lösung wurde durch ^{19}F NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden unter Verwendung einer FEP-Röhre mit einem Aceton- D_6 Film als externer „lock“ und CCl_3F als externe Referenz gemessen.

- 25 ^{19}F NMR, δ , tpm: -44,91 dm (PF); -82,47 m (3CF_3); -87,29 dm (PF_2); -112,32 m (3CF_2); -120,15 m (1CF_2); -122,52 m (2CF_2); -126,24 m (3CF_2); $J^1_{\text{P},\text{F}}=904$ Hz; $J^1_{\text{p},\text{F}}=929$ Hz.

30 Beispiel 14

0,272 g (3,67 mmol) getrockneter Diethylether wurden in einem FEP-Gefäß mit einem Eisbad gekühlt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wurden zuerst 0,043 g (2,15 mmol) Fluorwasserstoff (HF) langsam zu dem Diethylether gegeben und dann

innerhalb von fünf Minuten 0,864 g (1,19 mmol) Difluortris(nonafluor-n-butyl)phosphoran hinzugefügt. Während der Zugabe löste sich das gesamte Phosphoran und 1,17 g einer farblosen, klaren Lösung wurden hergestellt.

- 5 Die Lösung wurde durch ^{19}F NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden unter Verwendung einer FEP-Röhre mit einem Acetonitril- d_6 Film als externer „lock“ und CCl_3F als interne Referenz gemessen.

Das ^{19}F NMR-Spektrum bestätigte, dass die Säure $[(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{PF}_3]^- \text{H}^+$ (III) gebildet wird.

10

^{19}F NMR, δ , ppm: -44,17 dm (PF); -81,37 m (3CF_3); -84,76 dm (PF_2);
-112,00 m (3CF_2); -119,18 m (1CF_2); -121,32 m (2CF_2); -125,15 m (3CF_2);
 $J^1_{\text{P}, \text{F}}=907$ Hz; $J^1_{\text{P}, \text{F}}=939$ Hz.

15 Beispiel 15

Bei 0 °C unter Rühren mit einem Magnetrührer wurden 0,68 g einer 18,3 Gew.-%igen wässrigen Flußsäure-Lösung (6,22 mmol HF) langsam zu 3,27 g (6,22 mmol) Trifluorbis(nonafluor-n-butyl)phosphoran gegeben. Innerhalb von drei Minuten war
20 das gesamte Phosphoran gelöst und es bildete sich eine farblose klare Lösung von $\text{H}^+ [(n\text{-C}_4\text{F}_9)_2\text{PF}_4]^-$ in Wasser. Die Ausbeute betrug 3,95 g einer Lösung von Tetrafluorbis(nonafluor-n-butyl)phosphorsäure mit einer Konzentration von 85,9 Gew.-% in Wasser in nahezu quantitativer Ausbeute. Das Produkt entspricht der Formel $\text{H}^+[(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{PF}_4]^- \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

- 25 Die Lösung wurde durch ^{19}F NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden unter Verwendung eines FEP-Probenröhrchens innerhalb eines NMR-Röhrchens mit einer 5 mm dicken Wand aufgenommen, wobei ein Aceton- D_6 -Film als externer „Lock“ und CCl_3F im Film als Referenz verwendet wurden.

- 30 ^{19}F NMR-Spektrum, δ , ppm: - 70,72 dm (PF_4); -81,19 t (2CF_3); -115,15 dm (2CF_2); -122,58 m (2CF_2); -124,77 t (2CF_2); $J^1_{\text{P}, \text{F}}= 958$ Hz; $J^2_{\text{P}, \text{F}}= 105$ Hz;
 $J^4_{\text{F}, \text{F}}= 9,3$ Hz; $J^4_{\text{F}, \text{F}}= 16,4$ Hz;

Beispiel 16

- Bei 0 °C unter Rühren mit einem Magnetrührer wurden 0,713 g (1,67 mmol) Trifluorbis(heptafluor-i-propyl)phosphoran langsam (innerhalb von 2 Minuten) zu
- 5 0,217 g einer 20,8 Gew.-%igen, wässrigen Flußsäure-Lösung (2,26 mmol HF) gegeben. Während dieser Zeit wurde die Gesamtmenge Phosphoran gelöst, und es entstand eine farblose, klare Lösung von Tetrafluorbis-(heptafluor-i-propyl)phosphorsäure, $\text{H}^+ [(i\text{-C}_3\text{F}_7)_2\text{PF}_4]^-$, in Wasser.
- Die Lösung wurde durch ^{19}F NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden
- 10 unter Verwendung eines FEP-Probenröhrchens innerhalb eines NMR-Röhrchens mit einer 5 mm-dicken Wand aufgenommen, wobei ein Aceton- D_6 -Film als externer „Lock“ und CCl_3F im Film als Referenz verwendet wurden.
- ^{19}F NMR-Spektrum, δ , ppm: -58,37 dm (PF_4); -71,23 m (4CF_3); -182,72 dm (2CF);
- 15 $J^1_{\text{P},\text{F}} = 955 \text{ Hz}$; $J^2_{\text{P},\text{F}} = 78,4 \text{ Hz}$.
- Das Signal des überschüssigen HF wurde im ^{19}F NMR-Spektrum bei 168,89 ppm gemessen.

Beispiel 17

- 20 6,57 g (36,7 mmol) Triethylglycoldimethylether (Triglym) wurden in einem FEP-Gefäß durch ein Eisbad gekühlt. Zuerst wurden 0,74 g (37,0 mmol) Fluorwasserstoff (HF) langsam zu dem Triglym gegeben und dann innerhalb von fünf Minuten weitere 14,90 g (35,0 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran unter Rühren der
- 25 Reaktionsmischung mit dem Magnetrührer hinzugeführt. Nach einer weiteren Stunde Rühren der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur wurden 22,19 g eines gelbbraunen, sehr viskosen Stoffes gewonnen. Kleine Mengen dieses Materials wurden mit Dichlormethan verdünnt und diese Lösung durch ^{19}F NMR-Spektroskopie
- 30 untersucht. Die Spektren wurden unter Verwendung eines FEP-Proben-röhrchens innerhalb eines 5 mm NMR-Röhrchens mit einem Aceton- D_6 -Film als externer „Lock“ und CCl_3F als internal Referenz aufgenommen.

Das ^{19}F NMR-Spektrum zeigt, dass in diesem Fall ein Mol der Säure $\text{H}^+[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$ pro Mol Triglym gebildet werden.

^{19}F NMR-Spektrum der meridionalen Form (ca. 90%): -44,41 dm (PF); -80,35 m (CF₃); -82,00 m (2CF₃); -87,94 dm (PF₂); -115,87 dm (3CF₂); $J^1_{\text{P,F}} = 890$ Hz; $J^1_{\text{P,F}} = 891$ Hz; $J^2_{\text{P,F}} = 90$ Hz.

5

^{19}F NMR-Spektrum der facialen Form (ca. 10%): -68,29 dm; $J^1_{\text{P,F}} = 794$ Hz (PF₃ Gruppe).

Einige Signale der facialen Form überlappen mit denen der meridionalen Form.

10

Beispiel 18

6,78 g (16,9 mmol) Polyethylenglycol-400 (PEG 400) wurden in ein FEP-Gefäß gegeben und mit einem Eisbad gekühlt. Unter Rühren mit dem Magnetrührer wurden
15 zuerst 0,79 g (39,5 mmol) Fluorwasserstoff (HF) langsam zu dem PEG-400 hinzugefügt und dann innerhalb von drei Minuten weitere 15,27 g (35,8 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran hinzugefügt. Nach dem Rühren dieser Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über 10 Stunden wurden 21,8 g einer gelb-
braunen, dichten, geleeartigen Masse gewonnen. Kleine Mengen dieses Materials
20 wurden mit Dichlormethan verdünnt und die Lösung durch ^{19}F NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden unter Verwendung eines FEP-Probenröhrchens innerhalb eines 5 mm NMR-Röhrchens mit einem Aceton-D₆-Film als externer „Lock“ und CCl₃F als interne Referenz aufgenommen.

25 Das ^{19}F NMR-Spektrum zeigt, dass in diesem Fall die Säure $\text{H}^+ [(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$ in polymerer Matrix ausgebildet wurde, ungefähr 2 Mol Säure pro 1 Mol Polyethylenglycol-400.

^{19}F NMR-Spektrum der meridionalen Form (ca. 80%): -44,64 dm (PF); -80,48 m (CF₃); -82,07 m (2CF₃); -88,00 dm (PF₂); -115,94 dm (3CF₂); $J^1_{\text{P,F}} = 889$ Hz; $J^1_{\text{P,F}} = 894$ Hz; $J^2_{\text{P,F}} = 95$ Hz.

30

^{19}F NMR-Spektrum der facialen Form (ca. 20%): -68,16 dm; $J^1_{\text{P,F}} = 788$ Hz (PF₃-Gruppe).

Andere Signale der facialen Form überlappten mit denen der meridionalen Form.

Beispiel 19

- 5 Das Ausgangsmaterial, Difluortris(pentafluorphenyl)phosphoran wurde hergestellt wie folgt: 0,711 g (1,34 mmol) Tris(pentafluorphenyl)phosphin in 5 cm³ trockenem Toluol wurden mit 0,300 g (1,77 mmol) Xenondifluorid vermischt. Durch Erhitzen der Reaktionsmischung auf 50 bis 60 °C wurde das Gas freigesetzt. Innerhalb von 20
- 10 Minuten war die Reaktion beendet. Nach der Verdampfung des Lösungsmittels im Vakuum wurden 0,750 g einer weißen, festen Substanz isoliert. Die Ausbeute des Difluortris(pentafluorphenyl)-phosphorans betrug 98,5 Mol -%. Das ¹⁹F NMR-Spektrum der Verbindung stimmt mit den literaturbekannten Spektren überein (M. Fild und R. Schmutzler, J. Chem. Soc. (A), 1969, S. 840 – 843).
- 15 0,50 g getrockneter Diethylether und 0,107 g (0,187 mmol) Difluortris(pentafluorphenyl)phosphoran wurden in einem FEP-Gefäß durch ein Eisbad gekühlt. Zuerst wurden 0,050 g (2,5 mmol) Fluorwasserstoff, HF, und dann innerhalb von zwei Minuten 0,3 g Triethylamin unter Rühren der Reaktionsmischung mit dem Magnetührer hinzugefügt. Während der Zugabe löste sich die Gesamtmenge
- 20 Phosphoran auf und Triethylamoniumhydrofluorid fiel aus. Nach der Abtrennung des Bodensatzes und Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 0,13 g einer viskosen Substanz isoliert. Kleine Mengen dieses Materials wurden in Aceton-D₆ gelöst und diese Lösung durch ¹⁹F und ¹H NMR-Spektroskopie untersucht. Das Spektrum bestätigte die Bildung von Trifluortris(pentafluorphenyl)phosphorsäure,
- 25 [(C₆F₅)₃PF₃]⁻ H⁺ als Komplex mit Triethylamin.

- ¹⁹F NMR-Spektrum (Lösungsmittel: Aceton-D₆; Referenz: CCl₃F, intern), δ, ppm: -6,73 dm (PF); -39,71 dm (PF₂); -132,06 m (4F); -134,75 m (2F); -160,42 t (1F); -161,24 t (2F); -166,20 m (6F); J¹_{P, F}= 811 Hz; J¹_{P, F}= 797 Hz; J³_{F, F}= 20 Hz.
- 30 ¹H NMR-Spektrum (Lösungsmittel: Aceton-D₆; Referenz: TMS, intern), δ, ppm: 1,27 t (3CH₃), 3,04 q (3CH₂), 12,11 s (NH⁺); J³_{H, H}= 7,3 Hz.

Beispiel 20

- 6,36 g (70,6 mmol) trockenes Dimethylcarbonat, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$ wurden mit einem Eisbad in einem FEP-Gefäß gekühlt. Zuerst wurden 10,99 g (25,8 mmol)
- 5 Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran langsam zu dem Dimethylcarbonat hinzugefügt und dann der Reaktionsmischung innerhalb von 5 Minuten 0,615 g (30,7 mmol) Fluorwasserstoff (HF) unter Rühren mit dem Magnetrührer zugesetzt. Nach dem Auflösen des Phosphorans und dem Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurden 17,8 g einer farblosen, klaren Lösung gewonnen.
- 10 Die Lösung wurde durch ^{19}F NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden unter Verwendung eines FEP-Probenröhrchens innerhalb eines 5 mm NMR-Röhrchens mit einem Aceton- D_6 -Film als externer „Lock“ und CCl_3F als interne Referenz aufgenommen.
- 15 Das ^{19}F NMR-Spektrum zeigt, dass in diesem Fall die meridionale Struktur der Säure $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^- \text{H}^+$ ausgebildet wird.
- ^{19}F NMR-Spektrum: -44,34 dm (PF); -80,26 m (CF_3); -81,93 m (2CF_3); -87,78 dm (PF₂); -115,85 dm (3CF_2); $J_{\text{P,F}}^1 = 889 \text{ Hz}$; $J_{\text{P,F}}^1 = 92 \text{ Hz}$.
- 20 ^1H NMR-Spektrum (Aceton- D_3 -Film, Standard: TMS): 4,49 s (CH_3); 17,54 s (H^+).

Anwendungen von Trifluortris(perfluoralkyl)phosphorsäuren

25

Beispiel 21

- 12,15 g einer 83,2 Gew.-%igen, wässrigen Trifluortris(pentafluorethyl)-phosphorsäure (hergestellt gemäß Beispiel 1) wurde bei 0 °C unter Rühren durch
- 30 Zugabe von 0,95 g Lithiumhydroxid-Monohydrat in kleinen Portionen neutralisiert. 13,1 g einer klaren Lösung Lithiumtrifluor-tris(pentafluorethyl)-phosphat mit einer Konzentration von 78,2 Gew.-% in Wasser wurden gewonnen. Die Ausbeute des Lithiumtrifluortris(pentafluorethyl)phosphats war nahezu quantitativ. Die Lösung wurde durch ^{19}F NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden unter

Verwendung eines FEP-Probenröhrchens innerhalb eines 5 mm NMR-Röhrchens mit einem Aceton-D₆-Film als externer „Lock“ und CCl₃F im Film als Referenz aufgenommen.

- 5 ¹⁹F NMR-Spektrum, δ, ppm: -43,48 dm (PF); -79,54 m (CF₃); -81,30 m (2CF₃); -88,07 dm (PF₂); -114,21 dm (3CF₂); J¹_{P, F}= 891 Hz; J¹_{P, F}= 908 Hz; J²_{P, F}= 92 Hz.

Beispiel 22

- 10 20,44 g einer 83,2 Gew.-%igen, wässrigen Trifluortris(pentafluorethyl)-phosphorsäure (hergestellt gemäß Beispiel 1) wurden durch die Zugabe von 1,42 g Lithiumcarbonat in kleinen Portionen unter Rühren neutralisiert. Die Ausbeute betrug 21,0 g einer klaren Lösung von Lithiumtrifluortris(pentafluor-ethyl)phosphat in einer Konzentration von 82,0 Gew.-% in Wasser. Die Ausbeute des
- 15 Lithiumtrifluortris(pentafluor-ethyl)phosphats war nahezu quantitativ. Die Lösung wurde durch ¹⁹F NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden unter Verwendung eines FEP-Probenröhrchens innerhalb eines 5 mm NMR-Röhrchens mit einem Aceton-D₆-Film als externer „Lock“ und CCl₃F im Film als Referenz aufgenommen.
- 20 ¹⁹F NMR-Spektrum, δ, ppm: -43,31 dm (PF); -79,44 m (CF₃); -81,19 m (2CF₃); -87,96 dm (PF₂); -114,20 dm (3CF₂); J¹_{P, F}= 891 Hz; J¹_{P, F}= 907 Hz; J²_{P, F}= 92 Hz.

Beispiel 23

- 25 Eine Lösung von 6,38 g (14,3 mmol) Trifluortris(pentafluorethyl)phosphorsäure in 1,9 g Diethylether (hergestellt analog nach dem Verfahren in Beispiel 7) wurde mit 6,0 cm³ (15,0 mmol) einer 2,5 M Lösung von Butyllithium in Hexan durch langsame Zugabe bei 0 °C unter Rühren neutralisiert. Die Mischung wurde eine weitere halbe Stunde gerührt und der Komplex aus Lithium-trifluortris(pentafluorethyl)phosphat mit
- 30 Diethylether (unten, leicht gelbe viskose Schicht) wurde vom Hexan abgetrennt (obere Schicht).
- Das ¹⁹F NMR-Spektrum der Diethyletherlösung zeigte die Anwesenheit von Lithiumtrifluortris(pentafluorethyl)phosphat, das in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wurde. Die Spektren wurden unter Verwendung eines FEP-

Probenröhrchens innerhalb eines 5 mm NMR-Röhrchens mit einem Aceton-D₆-Film als externer „Lock“ und CCl₃F im Film als Referenz aufgenommen.

¹⁹F NMR-Spektrum der meridionalen Form (ca. 85 mol %): -47,19 dm (PF);

- 5 -79,80 m (CF₃); -81,34 m (2CF₃); -88,77 dm (PF₂); -114,84 dm (3CF₂); J¹_{P, F} = 867 Hz; J¹_{P, F} = 905 Hz; J²_{P, F} = 92 Hz.

¹⁹F NMR-Spektrum der facialen Form (ca. 15 mol %): -66,88 dm; J¹_{P, F} = 776 Hz (PF₃-Gruppe).

10

Andere Signale der facialen Form überlappten mit denen der meridionalen Form.

Beispiel 24

- 15 10,77 g einer 83,2 Gew.-%igen, wässrigen Trifluortris(pentafluorethyl)-phosphorsäure (hergestellt gemäß Beispiel 1) wurden mit 10 cm³ Wasser verdünnt und unter Kühlen im Eisbad und Rühren mit 1,52 g Magnesium-hydroxycarbonat (Merck, Anteil des Mg-Kations mindestens 24 %) in kleinen Portionen neutralisiert. Der Überschuß Magnesiumhydroxycarbonat wurde abfiltriert und die Lösung des
- 20 Magnesiumtrifluortris(pentafluorethyl)phosphats in Wasser durch ¹⁹F NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden unter Verwendung eines FEP-Probenröhrchens innerhalb eines 5 mm NMR-Röhrchens mit einem Aceton-D₆-Film als externer „Lock“ und CCl₃F im Film als Referenz aufgenommen.
- 25 ¹⁹F NMR-Spektrum, δ, ppm: -43,34 dm (PF); -79,35 m (CF₃); -80,99 m (2CF₃), -88,11 dm (PF₂); -114,54 dm (3CF₂); J¹_{P, F} = 874 Hz; J¹_{P, F} = 899 Hz; J²_{P, F} = 91 Hz.

Beispiel 25

- 30 7,19 g einer 83,2 Gew.-%igen, wässrigen Trifluortris(pentafluorethyl)-phosphorsäure (hergestellt gemäß Beispiel 1) wurde unter Kühlen im Eisbad und Rühren mit 10 cm³ Wasser verdünnt und durch die Zugabe von 1,76 g Zinkhydroxycarbonat (Fluka, Anteil an Zn-Kation ≥ 58 %) in kleinen Portionen neutralisiert. Der Überschuß des Zinkhydroxycarbonats wurde abfiltriert und die Lösung des

Zinktrifluortris(pentafluorethyl)phosphats in Wasser durch ^{19}F NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden unter Verwendung eines FEP-Probenröhrchens innerhalb eines 5mm NMR-Röhrchens mit einem Aceton- D_6 -Film als externer „Lock“ und CCl_3F im Film als Referenz aufgenommen.

5

^{19}F NMR-Spektrum, δ , ppm: -43,40 dm (PF); -79,56 m (CF_3); -81,23 m (2CF_3); -87,91 dm (PF_2); -114,45 dm (3CF_2); $J^1_{\text{P},\text{F}} = 890$ Hz; $J^1_{\text{P},\text{F}} = 913$ Hz; $J^2_{\text{P},\text{F}} = 96$ Hz.

Beispiel 26

10

10,78 g einer 83,2 Gew.-%igen, wässrigen Trifluortris(pentafluorethyl)-phosphorsäure (hergestellt gemäß Beispiel 1) wurde im Eisbad unter Rühren mit 10 cm^3 Wasser verdünnt und mit 2,78 g Kupfer (II) Hydroxycarbonat in kleinen Portionen neutralisiert. Der Überschuß an Kupferhydroxycarbonat wurde abfiltriert und die

15 Lösung von Kupfertrifluortris(pentafluorethyl)phosphat in Wasser durch ^{19}F NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden unter Verwendung eines FEP-Probenröhrchens innerhalb eines 5mm NMR-Röhrchens mit einem Aceton- D_6 -Film als externer „Lock“ und CCl_3F im Film als Referenz aufgenommen.

20

^{19}F NMR-Spektrum der meridionalen Form, δ , ppm: -47,88 dm (PF); -84,03 m (CF_3); -85,59 m (2CF_3); -92,70 dm (PF_2); -119,27 dm (3CF_2); $J^1_{\text{P},\text{F}} = 895$ Hz; $J^2_{\text{P},\text{F}} = 87$ Hz.

Das kleine Signal der facialen Form des Kupfersalzes war auch im Spektrum vorhanden: -71,44 d (PF_3); $J^1_{\text{P},\text{F}} = 790$ Hz.

25

Beispiel 27

3,10 g einer 73,0 Gew.-%igen, wässrigen Trifluortris(pentafluorethyl)-phosphorsäure (hergestellt gemäß Beispiel 3) wurde unter Kühlung im Wasserbad und Rühren mit 5

30 cm^3 Wasser verdünnt und mit 0,74 g Silbercarbonat in kleinen Portionen neutralisiert. Der Überschuß an Silbercarbonat wurde abfiltriert und die Lösung von Silbertrifluortris(pentafluor-ethyl)phosphat in Wasser durch ^{19}F NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden unter Verwendung eines FEP-Probenröhrchens

innerhalb eines 5 mm NMR-Röhrchens mit einem Aceton-D₆-Film als externer „Lock“ und CCl₃F im Film als Referenz aufgenommen.

¹⁹F NMR-Spektrum, δ, ppm: -42,60 dm (PF); -78,66 m (CF₃); -80,35 m (2CF₃); -87,41 dm (PF₂); -114,06 dm (3CF₂); J¹_{P,F} = 890 Hz; J²_{P,F} = 92 Hz.

Beispiel 28

Eine Lösung von 16,68 g (37,4 mmol) Trifluortris(pentafluorethyl)-phosphorsäure in 14,52 g Diethylether (hergestellt gemäß Beispiel 7) wurde langsam bei Raumtemperatur unter Rühren zu 20,50 g einer 50 Gew.-%igen Lösung von Tetra(n-butyl)phosphoniumchlorid (10,25 g oder 34,8 mmol) in Toluol gegeben. Die Mischung wurde weitere 30 Minuten gerührt und das Lösungsmittelgemisch bei einem Unterdruck von 13,3 Pa abdestilliert. 24,46 g einer weißen, festen Substanz wurden so gewonnen. Die Ausbeute des Tetra(n-Butyl)phosphoniumtrifluortris(pentafluorethyl)phosphats war nahezu quantitativ. Der Schmelzpunkt nach Kristallisation aus einer Methanol-Wasser-Mischung lag bei 73 - 74 °C.

Analyse: C 37,31 %, H 5,06 %; berechnet: 37,51%, H 5,15%.

¹⁹F NMR-Spektrum (Lösungsmittel: Aceton-D₆; Referenz: CCl₃F-intern): -43,83 dm (PF); -79,72 m (CF₃); -81,23 m (2CF₃); -86,77 dm (PF₂); -115,43 dm (3CF₂); J¹_{P,F} = 890 Hz; J¹_{P,F} = 905 Hz; J²_{P,F} = 92 Hz.

25

¹H NMR-Spektrum (Lösungsmittel: Aceton-D₆; Referenz: TMS-intern): 0,95 t (4CH₃), 1,57 m (8CH₂), 2,34 m (4CH₂).

Beispiel 29

30

Unter Rühren und Kühlung im Eisbad wurden zu 8,28 g einer 83,2 Gew.-%igen wässrigen Trifluortris(pentafluorethyl)Phosphorsäure (hergestellt gemäß Beispiel 1) langsam (über 2 Minuten) 11,37 g einer 20 Gew.-%igen, wässrigen Lösung von Tetraethylammoniumhydroxid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde mit 100 cm³

Wasser verdünnt und weitere 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Ein weißer Bodensatz wurde abfiltriert und zwei mal mit 30 cm³ Wasser gewaschen. Nach der Lufttrocknung über Nacht wurden 8,55 eines weißen, festen Materials gewonnen. Die Ausbeute an Tetraethylammoniumtrifluortris(pentafluorethyl)phosphat betrug 96,3%.

- 5 Analyse: C 29,14 %, H 3,40 %, N 2,49 %; berechnet: C 29,23 %, H 3,50 %, N 2,43 %. Der Schmelzpunkt nach der Kristallisation dieses Produktes aus einer Methanol-Wassermischung war unverändert lag 95°C.

- 10 ¹⁹F NMR-Spektrum (Lösungsmittel: Aceton-D₆; Referenz: CCl₃F-intern): -43,78 dm (PF); -79,69 m (CF₃); -81,24 m (2CF₃); -86,80 dm (PF₂); -115,36 dm (3CF₂); J¹_{P,F} = 889 Hz; J¹_{P,F} = 906 Hz; J²_{P,F} = 89 Hz.

- ¹H NMR-Spektrum (Lösungsmittel: Aceton-D₆; Referenz: TMS-intern): 1,39 tm (4CH₃), 3,48 q (4CH₂); J³_{H,H} = 7,3 HZ.
- 15

Beispiel 30

- Unter Rühren und Kühlen im Eiswasserbad wurden 10,85 g einer 73,0 Gew.-%igen, wässrigen Trifluortris(pentafluorethyl)phosphorsäure (hergestellt nach Beispiel 3)
- 20 innerhalb von 3 Minuten langsam zu 81,47 g wässrigen Tetramethylammoniumhydroxids (hergestellt aus 6,47 g einer 25 Gew.-%igen wässrigen (CH₃)₄N⁺OH durch Verdünnung mit 75 cm³ Wasser) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Ein weißer Bodensatz wurde abfiltriert und dreimal mit 30 cm³ Wasser gewaschen. Nach
- 25 Lufttrocknung über Nacht wurden 8,55 g eines weißen, festen Materials gewonnen. Die Ausbeute an Tetramethylammoniumtrifluortris-(pentafluorethyl)phosphat betrug 95,2%. Der Schmelzpunkt lag bei 112°C.

- 30 ¹⁹F NMR-Spektrum (Lösungsmittel: Aceton-D₆; Referenz: CCl₃F-intern): -43,70 dm (PF); -79,70 m (CF₃); -81,24 m (2CF₃); -86,75 dm (PF₂); -115,43 dm (3CF₂); J¹_{P,F} = 889 Hz; J¹_{P,F} = 909 Hz; J²_{P,F} = 88 Hz.

¹H NMR-Spektrum (Lösungsmittel: Aceton-D₆; Referenz: TMS-intern): 3,42 s (4CH₃).

Beispiel 31

Unter Rühren und Kühlen der Reaktionsmischung im Eisbad wurden 3,95 g einer 85,9 Gew.-%igen wässrigen Tetrafluorbis(nonafluor-n-butyl)phosphor-säure
5 (hergestellt gemäß Beispiel 15) langsam innerhalb von 3 Minuten zu 54,58 g wässrigem Tetraethylammoniumhydroxid (hergestellt aus 4,58 g einer 20 Gew.-%igen, wässrigen $(C_2H_5)_4N^+ OH^-$ -Lösung durch Verdünnung mit 50 cm^3 Wasser) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Ein weißer Bodensatz wurde abfiltriert und zweimal mit 10 cm^3 Wasser gewaschen. Nach Lufttrocknung über Nacht wurden 3,05 g eines
10 weißen, festen Materials gewonnen. Die Ausbeute an Tetraethylammoniumtetrafluorbis(nonafluor-n-butyl)phosphat betrug 72,6%.

^{19}F NMR-Spektrum (Lösungsmittel: Aceton- D_6 ; Referenz: CCl_3F -intern): -70,20 dm (PF_4) ; -80,87 m $(2CF_3)$; -116,04 dm $(2CF_2)$; -122,34 m $(2CF_2)$; -124,61 t $(2CF_2)$; $J^1_{P,F} = 930\text{ Hz}$; $J^2_{P,F} = 94\text{ Hz}$; $J^4_{P,F} = 15,7\text{ Hz}$.
15

1H NMR-Spektrum (Lösungsmittel: Aceton- D_6 ; Referenz: TMS-intern): 1,38 tm $(4CH_3)$, 3,48 q $(4CH_2)$; $J^3_{H,H} = 7,3\text{ Hz}$.
20

Beispiel 32

Zu 1,72 g einer Lösung von Trifluortris(pentafluorethyl)phosphorsäure in Dimethylcarbonat, hergestellt gemäß Beispiel 20, wurden 0,030 g Lithiumpulver in
25 kleinen Portionen bei Raumtemperatur unter Rühren mit dem Magnetrührer hinzugefügt. Zu Beginn reagierte die Reaktionsmischung heftig unter Abgabe von Wasserstoff. Eine vollständige Umsetzung der Reaktionskomponenten wurde durch Erwärmen der Reaktionsmischung auf bis zu $60\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb eines Zeitraums von 30 Minuten erreicht.

30 Nach der Abtrennung überschüssigen Lithiumpulvers wurde die Lösung aus Lithiumtrifluortris(pentafluorethyl)phosphat in Dimethylcarbonat durch ^{19}F NMR- und 1H NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden unter Verwendung eines

FEP-Probenröhrchens innerhalb eines 5 mm NMR-Röhrchens mit einem Acteton-D₆ Film als externer „Lock“ und CCl₃F im Film als Referenz aufgenommen.

¹⁹F NMR-Spektrum der meridionalen Form (≈ 85 mol %): -44,53 dm (PF); -79,90 m (CF₃); -81,71 m (2CF₃); -87,77 dm (PF₂); -115,23 dm (3CF₂); J¹_{P,F}= 888 Hz; J²_{P,F}= 91 Hz.

¹⁹F NMR-Spektrum der facialen Form (≈ 15 mol %): -67,98 dm; J¹_{P,F}= 785 Hz (PF₃ group). Andere Signale der facialen Form überlappten mit denen der meridionalen Form.

¹H NMR-Spektrum (Aceton-D₃-Film, Referenz; TMS): 4,35 s (CH₃).

Beispiel 33

16,09 g Trifluortris(pentafluorethyl)phosphorsäure in Dimethylcarbonat, hergestellt gemäß Beispiel 20, wurde mit 6,78 g trockenem Dimethylcarbonat verdünnt und mit 0,25 g Lithiumhydrid umgesetzt, das in kleinen Portionen zur Reaktionsmischung unter Rühren mit dem Magnetrührer und Kühlung im Eisbad hinzugefügt wurde. Am Anfang reagierte diese Reaktionsmischung heftig unter Abgabe von Wasserstoff. Nach der Zugabe der Gesamtmenge an Lithiumhydrid wurde auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt.

Nach der Abtrennung des überschüssigen Lithiumhydrids wurde die Lösung aus Lithiumtrifluortris(pentafluorethyl)phosphat in Dimethylcarbonat durch ¹⁹F NMR- und ¹H NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden unter Verwendung eines FEP-Probenröhrchens innerhalb eines 5 mm NMR-Röhrchens mit einem Acteton-D₆ Film als externer „Lock“ und CCl₃F als interne Referenz aufgenommen.

¹⁹F NMR-Spektrum der meridionalen Form (≈ 85 mol %): -44,07 dm (PF); -80,12 m (CF₃); -81,77 m (2CF₃); -87,52 dm (PF₂); -115,17 dm (3CF₂); J¹_{P,F}= 888 Hz; J²_{P,F}= 87 Hz.

^{19}F NMR-Spektrum der facialen Form (≈ 15 mol %): $-68,40$ dm; $J_{\text{P,F}}^1 = 795$ Hz (PF_3 Gruppe). Andere Signale der facialen Form überlappten mit den der meridionalen Form.

- 5 ^1H NMR-Spektrum (Aceton- D_3 -Film, Standard: TMS): $4,21$ s (CH_3).

Diese Lösung kann direkt zur Herstellung von Elektrolyten für Lithiumbatterien eingesetzt werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Säure der allgemeinen Formel [I],



wobei

y = 1, 2 oder 3 ist,

10

und worin

die Liganden R gleich oder verschieden sein können und

R für eine perfluorierte C₁₋₈-Alkyl- oder Aryl-Gruppe oder R für eine

15 teilfluorierte C₁₋₈-Alkyl- oder Aryl-Gruppe steht, in dem F oder H durch Chlor teilweise substituiert sein kann.

2. Säure gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein R
für eine Nonafluorbutyl- oder eine Pentafluorphenylgruppe, besonders
20 bevorzugt für eine Pentafluorethylgruppe steht.

3. Säure gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass y = 2 oder 3,
vorzugsweise y = 3 ist.

- 25 4. Säure gemäß einem der Anspruch 1 bis 3:

Trifluortris(pentafluorethyl)phosphorsäure,

Trifluortris(heptafluor-n-propyl)phosphorsäure,

Trifluortris(nonafluor-n-butyl)-phosphorsäure,

30 Tetrafluorbis(nonafluor-n-butyl)phosphorsäure,

Pentafluor(nonafluor-n-butyl)phosphorsäure,

Tetrafluorbis(heptafluor-i-propyl)phosphorsäure.

5. Verfahren zur Herstellung einer Säure gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Perfluoralkylphosphoran in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels und/oder Protonenakzeptors mit Fluorwasserstoff umgesetzt wird.
- 5
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel und/oder Protonenakzeptor Wasser, Alkohole, Ether, Sulfide, Amine, Phosphine, Carbonsäuren, Ester, Glykole, Polyglykole, Polyamine, Polysulfide oder Mischungen von mindestens zwei dieser Lösungsmittel und/oder Protonenakzeptoren eingesetzt werden.
- 10
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das geeignete Lösungsmittel und/oder der Protonenakzeptor Methanol, Ethanol, Essigsäure, Dimethylether, Diethylether, Dimethylcarbonat, Dimethylsulfid, Dimethylformamid, Triethylamin oder Triphenylphosphin oder eine Mischung aus mindestens zwei dieser Verbindungen ist.
- 15
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des Perfluoralkylphosphorans mit einer Lösung von Fluorwasserstoff in einem Lösungsmittel in einer Konzentration von mehr als 0,1 Gew.-% HF, vorzugsweise mehr als 5 Gew.-% HF, besonders bevorzugt mehr als 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mehr als 20 Gew.-%, aber weniger als 100 Gew.-% HF erfolgt.
- 20
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des Perfluoralkylphosphorans bei einer Temperatur von -50 bis +100 °C, vorzugsweise bei einer Temperatur von -35 bis +50 °C, besonders bevorzugt bei 0 bis 25 °C, erfolgt.
- 25
10. Lösung aus einer Säure gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 und einem Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure in einer Konzentration von mehr als 2 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 70 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mehr als 80 Gew.-%, vorliegt.
- 30

11. Salz der allgemeinen Formel [II]



wobei

M^{m+} ein ein-, zwei- oder dreiwertiges Kation ist,

$m = 1, 2$ oder 3

10 und $y = 1, 2$ oder 3 ist

und worin

die Liganden R gleich oder verschieden sein können und

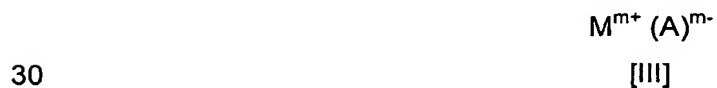
15 R für eine perfluorierte C_{1-8} -Alkyl- oder Aryl-Gruppe oder R für eine teilfluorierte C_{1-8} -Alkyl- oder Aryl-Gruppe steht, in dem F oder H durch Chlor teilweise substituiert sein kann.

12. Salz der allgemeinen Formel [II] gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Li-, Zn-, Mg-, Cu-, Ag-, Ammonium-, Phosphonium-, Oxonioum-, Sulphonium-, Arsonium-, Tropilium-, Nitryl-, Nitrosyl- oder Tris(dialkylammino)carbonium-Kation enthält.

20

13. Verfahren zur Herstellung eines Salzes gemäß einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass eine Säure gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 in einem geeigneten Lösungsmittel mit einem Salz gemäß der allgemeinen Formel [III]

25



wobei

M^{m+} ein ein-, zwei- oder dreiwertiges Kation ist,

A für ein basisches oder neutrales Anion oder ein Gemisch basischer Anionen oder für ein Gemisch mindestens eines basischen und mindestens eines neutralen Anions steht,
und $m = 1, 2$ oder 3 ist,

5

oder mit Metallen, Metallhydriden, Metalloxiden oder Metallhydroxiden umgesetzt wird.

- 10 14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz gemäß der allgemeinen Formel [III] mindestens ein Oxid-, ein Hydrid-, ein Carbonat-, ein Hydroxid-, ein Chlorid-, ein Fluorid-, ein Formiat-, ein Acetat- und/oder ein Trifluoracetat-Anion enthält.
- 15 15. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Metalle Li, Na, K, Rb, Mg, Cs, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Yb, La, Al, In, Cd und/oder Zn zur Neutralisation eingesetzt werden.
- 20 16. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxide Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , CaO , SrO , BaO , Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , La_2O_3 , Al_2O_3 , CdO , ZnO , CuO , FeO und/oder Fe_2O_3 zur Neutralisation eingesetzt werden.
- 25 17. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Hydroxide LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sc}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ und/oder $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zur Neutralisation eingesetzt werden.
- 30 18. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Hydride LiH , NaH , CaH_2 , YH_3 und/oder AlH_3 zur Neutralisation eingesetzt werden.
19. Verwendung eines Salzes gemäß einem der Ansprüche 11 oder 12 als Katalysator, Phasentransferkatalysator, Lösungsmittel, „ionic liquid“ (ionische Flüssigkeit) oder als Leitsalz in den Elektrolyten von elektrochemischen Vorrichtungen.

20. Verwendung einer Säure gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Katalysator bei der Herstellung organischer Verbindungen.
- 5 21. Verwendung einer Säure gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Ersatz für die Säuren HPF_6 und/oder HBF_4 bei chemischen Umsetzungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/06360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07F9/28		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 1 205 998 A (MERCK PATENT GMBH, GERMANY) 15 May 2002 (2002-05-15) paragraph '0021! ---	11, 12, 19
P, X	EP 1 178 050 A (MERCK PATENT G.M.B.H., GERMANY) 6 February 2002 (2002-02-06) paragraph '0008! ---	11, 12, 19
P, X	EP 1 162 204 A (MERCK PATENT G.M.B.H., GERMANY) 12 December 2001 (2001-12-12) examples 1-3 --- -/--	11, 12, 19
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
* Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center;">22 July 2002</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center;">22/08/2002</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center;">Zellner, A</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06360

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KITA, F. ET AL: "Electronic structures and electrochemical properties of $\text{LiPF}_6\text{-n}(\text{CF}_3)_n$ " JOURNAL OF POWER SOURCES (2001), 97-98, 581-583, XP004254576 the whole document	11,12, 19,21
X	PAVLENKO N V ET AL: "REACTION OF TRIS(PERFLUOROALKYL)PHOSPHINE OXIDES AND TRIS(PERFLUOROALKYL)DIFLUOROPHOSPHORANES WITH FLUORIDE ION" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR, CONSULTANTS BUREAU. NEW YORK, US, vol. 59, no. 3, 1 March 1989 (1989-03-01), pages 469-473, XP002053432 the whole document	11,12,19
X	JANDER, JOCHEN ET AL: "Formation of trifluoromethylated fluoro phosphates by reaction of trimethyltrifluoromethyltin with phosphorus(V) fluoride" JUSTUS LIEBIGS ANN. CHEM. (1969), 726, 19-24, XP001088644 the whole document	11,12
X	BISHOP; CAREY; NIXON; SWAIN: J. CHEM. SOC. (A), 1970, pages 1074-1076, XP001088624 the whole document	11,12
X	CHAN; WILLIS: CAN. J. CHEM., vol. 46, 1968, pages 1237-1248, XP002207039 Zusammenfassung	11,12
A	WO 00 21969 A (MERCK PATENT GMBH ; SARTORI PETER (DE); HEIDER UDO (DE); HILARIUS V) 20 April 2000 (2000-04-20) cited in the application the whole document	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/06360

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1205998	A	15-05-2002	DE 10055812 A1	23-05-2002
			DE 10058264 A1	29-05-2002
			BR 0105142 A	25-06-2002
			CN 1353134 A	12-06-2002
			EP 1205998 A2	15-05-2002
EP 1178050	A	06-02-2002	DE 10038858 A1	14-02-2002
			BR 0103182 A	19-03-2002
			CN 1337398 A	27-02-2002
			EP 1178050 A2	06-02-2002
			JP 2002138095 A	14-05-2002
			US 2002022182 A1	21-02-2002
EP 1162204	A	12-12-2001	DE 10027995 A1	13-12-2001
			BR 0102318 A	13-02-2002
			CN 1327986 A	26-12-2001
			EP 1162204 A1	12-12-2001
			JP 2002025610 A	25-01-2002
			US 2002015884 A1	07-02-2002
WO 0021969	A	20-04-2000	DE 19846636 A1	13-04-2000
			AU 6330199 A	01-05-2000
			BR 9906864 A	17-10-2000
			CA 2313319 A1	20-04-2000
			CN 1287557 T	14-03-2001
			WO 0021969 A1	20-04-2000
			EP 1037896 A1	27-09-2000
			US 6264818 B1	24-07-2001

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06360

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F9/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	EP 1 205 998 A (MERCK PATENT GMBH, GERMANY) 15. Mai 2002 (2002-05-15) Absatz '0021!	11, 12, 19
P, X	EP 1 178 050 A (MERCK PATENT G.M.B.H., GERMANY) 6. Februar 2002 (2002-02-06) Absatz '0008!	11, 12, 19
P, X	EP 1 162 204 A (MERCK PATENT G.M.B.H., GERMANY) 12. Dezember 2001 (2001-12-12) Beispiele 1-3	11, 12, 19
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

▪ **Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen** :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie auszuführt)

*O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

8 Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Juli 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/08/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zellner, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06360

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KITA, F. ET AL: "Electronic structures and electrochemical properties of $\text{LiPF}_6\text{-n}(\text{CF}_3)_n$ " JOURNAL OF POWER SOURCES (2001), 97-98, 581-583 , XP004254576 das ganze Dokument	11,12, 19,21
X	PAVLENKO N V ET AL: "REACTION OF TRIS(PERFLUOROALKYL)PHOSPHINE OXIDES AND TRIS(PERFLUOROALKYL)DIFLUOROPHOSPHORANES WITH FLUORIDE ION" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR, CONSULTANTS BUREAU. NEW YORK, US, Bd. 59, Nr. 3, 1. März 1989 (1989-03-01), Seiten 469-473, XP002053432 das ganze Dokument	11,12,19
X	JANDER, JOCHEN ET AL: "Formation of trifluoromethylated fluoro phosphates by reaction of trimethyltrifluoromethyltin with phosphorus(V) fluoride" JUSTUS LIEBIGS ANN. CHEM. (1969), 726, 19-24 , XP001088644 das ganze Dokument	11,12
X	BISHOP; CAREY; NIXON; SWAIN: J. CHEM. SOC. (A), 1970, Seiten 1074-1076, XP001088624 das ganze Dokument	11,12
X	CHAN; WILLIS: CAN. J. CHEM., Bd. 46, 1968, Seiten 1237-1248, XP002207039 Zusammenfassung	11,12
A	WO 00 21969 A (MERCK PATENT GMBH ;SARTORI PETER (DE); HEIDER UDO (DE); HILARIUS V) 20. April 2000 (2000-04-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06360

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1205998	A	15-05-2002	DE 10055812 A1	23-05-2002
			DE 10058264 A1	29-05-2002
			BR 0105142 A	25-06-2002
			CN 1353134 A	12-06-2002
			EP 1205998 A2	15-05-2002
EP 1178050	A	06-02-2002	DE 10038858 A1	14-02-2002
			BR 0103182 A	19-03-2002
			CN 1337398 A	27-02-2002
			EP 1178050 A2	06-02-2002
			JP 2002138095 A	14-05-2002
EP 1162204	A	12-12-2001	US 2002022182 A1	21-02-2002
			DE 10027995 A1	13-12-2001
			BR 0102318 A	13-02-2002
			CN 1327986 A	26-12-2001
			EP 1162204 A1	12-12-2001
EP 1162204	A	12-12-2001	JP 2002025610 A	25-01-2002
			US 2002015884 A1	07-02-2002
WO 0021969	A	20-04-2000	DE 19846636 A1	13-04-2000
			AU 6330199 A	01-05-2000
			BR 9906864 A	17-10-2000
			CA 2313319 A1	20-04-2000
			CN 1287557 T	14-03-2001
			WO 0021969 A1	20-04-2000
			EP 1037896 A1	27-09-2000
			US 6264818 B1	24-07-2001